世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
H01M 10/40, 4/58

A1

(11) 国際公開番号 WO98/57386

(43) 国際公開日 1998年12月17日(17.12.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02541

(22) 国際出願日 1998年6月8日(08.06.98)

(30) 優先権データ
特願平9/155436 1997年6月12日(12.06.97) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.)[JP/JP]
〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
喜田佳典(KIDA, Yoshinori)[JP/JP]
大下竜司(OHSHITA, Ryuji)[JP/JP]
吉村精司(YOSHIMURA, Seiji)[JP/JP]
能間俊之(NOHMA, Toshiyuki)[JP/JP]
西尾晃治(NISHIO, Koji)[JP/JP]
〒570-8677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号
三洋電機株式会社内 Osaka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 松川克明(MATSUKAWA, Katsuaki)
〒550-0005 大阪府大阪市西区西本町1丁目5番7号
本町新興産ビル Osaka, (JP)

(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

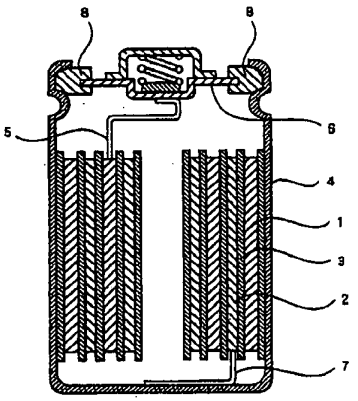
添付公開書類
国際調査報告書
補正書

(54)Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY CELL

(54)発明の名称 非水電解質二次電池

(57) Abstract

A non-aqueous electrolytic secondary cell provided with positive electrodes (1), negative electrodes (2) and a non-aqueous electrolytic solution, wherein a lithium-containing composite nickel oxide is used as a chief component of the electrode material of the positive electrodes, a lithium-containing titinium oxide is used as a chief component of the electrode material of the negative electrodes, the solvent of the non-aqueous electrolytic solution contains a cyclic carbonic ester and a chain carbonic ester, the cyclic ester and the chain carbonic ester being contained in amounts of at least 10 % by volume of the whole solvent, respectively, and the total content of the cyclic carbonic ester and the chain carbonic ester being at least 60 % by volume of the whole solvent.



(57)要約

正極１と、負極２と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、正極における正極材料の主成分にリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いる一方、負極における負極材料の主成分にリチウム含有チタン酸化物を用い、非水電解液における溶媒が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを含み、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとがそれぞれ溶媒全体の１０体積％以上含まれると共に、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体の６０体積％以上含まれるようにした。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴースラビア
ZW ジンバブエ

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

この発明は、正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、その負極における負極材料にリチウム含有チタン酸化物を用いた場合において、そのサイクル特性を向上させるようにした非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

近年、高出力，高エネルギー密度の新型二次電池として、電解質に非水電解液を用い、リチウムの酸化，還元を利用した高起電力の非水電解質二次電池が開発され、その正極における正極材料にリチウム含有コバルト複合酸化物を用いる一方、負極における負極材料に炭素を用いて、作動電圧が４Ｖ程度になった非水電解質二次電池が利用されるようになった。

一方、近年においては、ＩＣ回路の低電圧化に伴って、作動電圧が２．５Ｖ程度の電池の必要性が高まり、このような２．５Ｖ程度の作動電圧をもつ電池の開発が行なわれている。

そして、このような電池として、特開平７－３３５２６１号公報に示されるように、その正極における正極材料にコバルト酸リチウムを用いる一方、その負極における負極材料に$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$を用い、この正極材料と負極材料の比率を適当な範囲にすることにより、この非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させるようにしたものが提案されている。

しかし、この同公報において、その正極材料として使用されるコバルト酸リチウムは非常に高価であるという欠点があり、また充放電を行なった場合に、過放電に陥りやすく、サイクル特性が悪くなるという問題があった。

そこで、本発明者らは作動電圧が２．５Ｖ程度の非水電解質二次電池において、その負極材料にリチウム含有チタン酸化物を用いると共に、その正極材料にリチウム含有コバルト酸化物よりも安価なリチウム含有ニッケル酸化物を用いることを検討した。

しかし、このように正極材料にリチウム含有ニッケル酸化物を使用した場合、充放電効率が低下すると共に、上記のリチウム含有コバルト酸化物の場合と同様に、負極材料にリチウム含有チタン酸化物を使用して充放電を行なった場合に、過放電に陥りやすく、サイクル特性が悪くなるという問題を見い出した。

この発明は、正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、その負極における負極材料にリチウム含有チタン酸化物を用いた場合において、過放電が生じるのを抑制し、サイクル特性に優れた非水電解質電池が得られるようにすることを目的とするものである。

発明の開示

この発明における第１の非水電解質二次電池においては、正極と、負極と、非水電解液とを備え、上記の正極における正極材料の主成分にリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いる一方、上記の負極における負極材料の主成分にリチウム含有チタン酸化物を用い、上記の非水電解液における溶媒が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを含み、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとがそれぞれ溶媒全体の１０体積％以上含まれると共に、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体の６０体積％以上含まれるようにした。

そして、この第１の非水電解質二次電池のように、正極における正極の主成分としてリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いると共に、負極にお

ける負極材料の主成分にリチウム含有チタン酸化物を用いた場合において、その非水電解液における溶媒に、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとがそれぞれ溶媒全体に対して１０体積％以上含まれると共に、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体の６０体積％以上含まれたものを用いると、この非水電解液における溶媒と上記の正極材料や負極材料との間において、容量を低下させる副反応が生じるのが抑制され、この非水電解質二次電池におけるサイクル特性が向上する。

ここで、この第１の非水電解質二次電池において、非水電解液における溶媒に環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとがそれぞれ溶媒全体の１０体積％以上含まれるようにしたのは、環状炭酸エステルの量がこれより少ないと、非水電解液におけるイオン伝導性が低下して、サイクル特性が悪くなり、また鎖状炭酸エステルの量がこれより少ないと、非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導性が低下し、サイクル特性が悪くなるためである。

また、この第１の非水電解質二次電池において、その正極における正極材料として使用するリチウム含有ニッケル複合酸化物としては、この非水電解質二次電池における過放電を抑制してサイクル特性を向上させるため、$LiNi_{1-x}M_xO_2$（式中、Mは遷移金属又はＢ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、$0 \leq x \leq 0.5$の関係を満たす。）で示されるものを使用することが好ましい。特に、過放電をより一層抑制するためには、上記のMが、Ｃｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素で構成されたものを用いることが好ましい。

そして、正極材料に使用するリチウム含有ニッケル複合酸化物の具体例としては、例えば、$LiNiO_2$，$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Ti_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}V_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Cr_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Fe_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Cu_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Zn_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Nb_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Mo_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Sn_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}W_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.7}Co_{0.1}Ti_{0.2}O_2$，$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$等が挙げられる。

一方、負極材料に使用するリチウム含有チタン酸化物の具体例としては、例えば、$Li_4Ti_5O_{12}$，$Li_2Ti_3O_8$等が挙げられる。

また、非水電解液における溶媒に使用する環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等を使用することができるが、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを使用することが好ましい。また、鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート等を使用することができるが、特に、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートを用いることが好ましい。

また、この非水電解液における溶媒には、上記の環状炭酸エステルや鎖状炭酸エステル以外の溶媒を加えることができ、このような溶媒としては、例えば、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の従来より非水電解質二次電池に一般に使用されている溶媒を用いることができる。

また、上記のような環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体に対して８０体積％以上になるようにすると、この非水電解液と正極材料や負極材料との間において、容量を低下させる副反応が生じるのがさらに抑制され、サイクル特性が一層より向上するようになる。

また、上記の非水電解液において、上記の溶媒に溶解させる溶質としては、従来より非水電解質二次電池において使用されている公知のものを用

いることができ、例えば、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$等のリチウム化合物が用いられ、これらの溶質を上記の溶媒中に0．5～1．5mol／lの範囲で溶解させたものが一般に使用される。

また、この第1の非水電解質二次電池において、上記の正極と負極とを分離させるセパレーターとしても、従来より一般に使用されているポリプロピレン、ポリエチレン等で構成された微多孔膜や不織布等を使用することができ、またポリエチレンオキシドやポリフッ化ビニリデン等を用いた固体電解質に上記の非水電解液を含浸させて使用することもできる。

次に、この発明における第2の非水電解質二次電池においては、正極と、負極と、非水電解液とを備え、上記の正極における正極材料の主成分に、$LiNi_{1-x}Mn_yM_zO_2$（式中、Mは Co，Ti，V，Fe，Sn，B，Al，Si，Pから選択される少なくとも1種の元素であり、x＝y＋z、x≦0．6、0．05≦y≦0．3の関係を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いる一方、上記の負極における負極材料の主成分にリチウム含有チタン酸化物を用い、上記の非水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルが10体積％以上含まれるようにした。

そして、この第2の非水電解質二次電池のように、リチウム含有ニッケル複合酸化物にMnを所定量含有させると共に、非水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルを10体積％以上含ませると、リチウム含有ニッケル複合酸化物におけるNiの量を少なくした場合においても、上記の第1の非水電解質二次電池と同様にサイクル特性が向上し、また正極材料のコストを第1の非水電解質二次電池の場合よりも安くすることができる。

ここで、この第2の非水電解質二次電池においても、非水電解液における溶媒に使用する環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等を使用することができるが、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを使用するこ

とが好ましい。

また、非水電解液における溶媒に環状炭酸エステルを使用するにあたり、この環状炭酸エステルが非水電解液における溶媒中に30～70体積％の範囲で含まれるようにすると、この非水電解液と正極材料や負極材料との間において、容量を低下させる副反応が生じるのがさらに抑制されて、サイクル特性がより向上される。

図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例と比較例において作製した非水電解質二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明に係る非水電解質二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池においては、サイクル特性が向上されることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係る非水電解質二次電池は、特に、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

（実施例A1～A4及び比較例Q1～Q3）

実施例A1～A4及び比較例Q1～Q3においては、正極と負極を下記のようにして作製すると共に、非水電解液を下記のようにして調製し、図1に示すような円筒型になったAAサイズの非水電解質二次電池を作製した。

＜正極の作製＞

正極を作製するにあたっては、正極材料に$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$を用い、この$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$と、導電剤である人造黒鉛と、結着

剤であるポリフッ化ビニリデンとを９０：５：５の重量比で混合させると共に、これにＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えてスラリー化させ、このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを１５０℃で２時間真空乾燥させて正極を作製した。

＜負極の作製＞

負極を作製するにあたっては、負極材料に$Li_4Ti_5O_{12}$を用い、この$Li_4Ti_5O_{12}$と、導電剤である人造黒鉛と、結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを９０：５：５の重量比で混合させると共に、これに上記のＮＭＰを加えてスラリー化させ、このスラリーを負極集電体である銅箔の両面にドクターブレード法によって塗布し、これを１５０℃で２時間真空乾燥させて負極を作製した。

＜非水電解液の調製＞

非水電解液を調製するにあたっては、その溶媒として、環状炭酸エステルであるエチレンカーボネート（ＥＣ）と、鎖状炭酸エステルであるジメチルカーボネート（ＤＭＣ）と、それ以外の溶媒である１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）とを下記の表１に示す体積比で混合させた各混合溶媒を用い、これらの各混合溶媒に対してそれぞれヘキサフルオロリン酸リチウム$LiPF_6$を１ｍｏｌ／ｌの割合で溶解させて各非水電解液を調製した。

＜電池の作製＞

電池を作製するにあたっては、図１に示すように、上記のようにして作製した正極１と負極２との間に、セパレータ３としてポリプロピレン製の多孔膜を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて各電池缶４内に収容させた後、この各電池缶４内にそれぞれ上記のように調製した各非水電解液を注液して封口し、正極１を正極リード５を介して正極外部端子６に接続させると共に負極２を負極リード７を介して電池缶４に接続させ、正極外部端子６と電池缶４とを絶縁パッキン８により電気的に分離させて、各非水電解質二次電池を作製した。

次に、上記のようにして作製した実施例Ａ１～Ａ４及び比較例Ｑ１～Ｑ３の各非水電解質二次電池を、充電電流５００ｍＡで充電終止電圧２．７Ｖまで充電させた後、放電電流５００ｍＡで放電終止電圧１．２Ｖまで放電させ、これを１サイクルとして、２００サイクルの充放電を繰り返して行ない、２００サイクル迄の１サイクルあたりにおける放電容量の劣化率（サイクル劣化率）を調べ、その結果を下記の表１に合わせて示した。

（表１）

	正極材料	混合溶媒の体積比 EC：DMC：DME	サイクル劣化率（%/サイクル）
実施例Ａ１	$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_x$	３０：３０：４０	０．１８
実施例Ａ２	$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	３５：３５：３０	０．１７
実施例Ａ３	$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０６
実施例Ａ４	$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	５０：５０：０	０．０８
比較例Ｑ１	$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	２５：２５：５０	０．２１
比較例Ｑ２	$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	５：７５：２０	０．２２
比較例Ｑ３	$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	７５：５：２０	０．５５

この結果から明らかなように、非水電解液における溶媒中に、環状炭酸エステルであるエチレンカーボネートと、鎖状炭酸エステルであるジメチルカーボネートとがそれぞれ１０体積％以上含有されると共に、このエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを合わせた溶媒の割合が６０体積％以上になった混合溶媒を使用した実施例Ａ１～Ａ４の各非水電解質二次電池は、非水電解液の混合溶媒中におけるエチレンカーボネートやジ

メチルカーボネートの割合がこの発明の条件を満たしていない比較例Ｑ１～Ｑ３の各非水電解質二次電池に比べて、サイクル劣化率が低く、サイクル特性が向上していた。

また、実施例Ａ１～Ａ４の各非水電解質二次電池を比較した場合、環状炭酸エステルであるエチレンカーボネートと、鎖状炭酸エステルであるジメチルカーボネートとを合わせた溶媒が溶媒全体の８０体積％以上になった実施例Ａ３，Ａ４の各非水電解質二次電池においては、さらにサイクル劣化率が低くなり、サイクル特性が一層向上していた。

（実施例Ｂ１～Ｂ１３及び比較例Ｒ１）

実施例Ｂ１～Ｂ１３及び比較例Ｒ１においては、上記の実施例Ａ１～Ａ４及び比較例Ｑ１～Ｑ３における正極の作製において、使用する正極材料の種類を変更させ、下記の表２に示す各正極材料を使用し、それ以外については、上記の実施例Ａ３の場合と同様に、非水電解液における溶媒に、エチレンカーボネート（ＥＣ）と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）と、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）とを４０：４０：２０の体積比で混合させた混合溶媒を用いて、各非水電解質二次電池を作製した。

そして、このように作製した実施例Ｂ１～Ｂ１３及び比較例Ｒ１の各非水電解質二次電池についても、上記の場合と同様にして、２００サイクルの充放電を繰り返して行ない、２００サイクル迄の１サイクルあたりにおける放電容量の劣化率（サイクル劣化率）を調べ、その結果を下記の表２に合わせて示した。

（表２）

	正極材料	混合溶媒の体積比 EC：DMC：DME	サイクル劣化率（%/サイクル）
実施例Ｂ１	$LiNiO_2$	４０：４０：２０	０．０７
実施例Ｂ２	$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０７
実施例Ｂ３	$LiNi_{0.6}Co_{0.4}O_2$	４０：４０：２０	０．１３
実施例Ｂ４	$LiNi_{0.8}Ti_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０７
実施例Ｂ５	$LiNi_{0.8}V_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０８
実施例Ｂ６	$LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０７
実施例Ｂ７	$LiNi_{0.8}Fe_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０８
実施例Ｂ８	$LiNi_{0.8}Sn_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０７
実施例Ｂ９	$LiNi_{0.8}B_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０６
実施例Ｂ１０	$LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０６
実施例Ｂ１１	$LiNi_{0.8}Si_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０８
実施例Ｂ１２	$LiNi_{0.8}P_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．０７
実施例Ｂ１３	$LiNi_{0.8}Cu_{0.2}O_2$	４０：４０：２０	０．１２
比較例Ｒ１	$LiCoO_2$	４０：４０：２０	０．２４

この結果から明らかなように、正極材料にリチウム含有ニッケル複合酸化物を使用した実施例Ｂ１～Ｂ１３の各非水電解質二次電池は、正極材料にニッケルを含まない$LiCoO_2$を使用した比較例Ｒ１の非水電解質二次電池に比べて、サイクル劣化率が著しく低くなって、サイクル特性が著しく向上した。

また、上記の実施例Ｂ１～Ｂ１３の非水電解質二次電池を比較した場合、その正極材料として、前記の$LiNi_{1-x}M_xO_2$（式中、ＭはＣｏ，Ｔ

i，V，Mn，Fe，Sn，B，Al，Si，Pから選択される少なくとも１種の元素であり、０≦ｘ≦０．５の関係を満たす。）で示される正極材料を使用した実施例Ｂ１，Ｂ２，Ｂ４～Ｂ１２の各非水電解質二次電池は、上記のｘの値が０．６になった正極材料を用いた実施例Ｂ３の非水電解質二次電池や、ＬｉとＮｉの他にＣｕを加えた実施例Ｂ１３の非水電解質二次電池よりも、サイクル劣化率がさらに低くなり、サイクル特性が一層向上していた。

（実施例Ｃ１～Ｃ８）

実施例Ｃ１～Ｃ８においては、上記の実施例Ａ１～Ａ４及び比較例Ｑ１～Ｑ３における非水電解液の調製において、その溶媒に使用する環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの種類を下記の表３に示すように変更させ、それ以外については、実施例Ａ１～Ａ４及び比較例Ｑ１～Ｑ３の場合と同様にして各非水電解質二次電池を作製した。

ここで、実施例Ｃ１～Ｃ８においては、表３に示すように、非水電解液の溶媒中において環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が８０体積％になるようにすると共に、実施例Ｃ１においては、環状炭酸エステルをプロピレンカーボネート（ＰＣ）に、実施例Ｃ２においては、環状炭酸エステルをＥＣとＰＣとに、実施例Ｃ３においては鎖状炭酸エステルをメチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）に、実施例Ｃ４においては、鎖状炭酸エステルをメチルプロピルカーボネート（ＭＰｒＣ）に、実施例Ｃ５においては、鎖状炭酸エステルをジエチルカーボネート（ＤＥＣ）に、実施例Ｃ６においては、鎖状炭酸エステルをＤＭＣとＤＥＣとに、実施例Ｃ７においては、環状炭酸エステルをブチレンカーボネート（ＢＣ）に、実施例Ｃ８においては、鎖状炭酸エステルをエチルプロピルカーボネート（ＥＰｒＣ）に変更させるようにした。

そして、このように作製した実施例Ｃ１～Ｃ８の各非水電解質二次電池

についても、上記の場合と同様にして、２００サイクルの充放電を繰り返して行ない、２００サイクル迄の１サイクルあたりにおける放電容量の劣化率（サイクル劣化率）を調べ、その結果を下記の表３に合わせて示した。

（表３）

正極材料：$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$		
実施例	混合溶媒の種類及び体積比	サイクル劣化率（%/サイクル）
Ｃ１	ＰＣ：ＤＭＣ：ＤＭＥ＝40:40:20	０．０７
Ｃ２	ＥＣ：ＰＣ：ＤＭＣ：ＤＭＥ＝20:20:40:20	０．０６
Ｃ３	ＥＣ：ＭＥＣ：ＤＭＥ＝40:40:20	０．０７
Ｃ４	ＥＣ：ＭＰｒＣ：ＤＭＥ＝40:40:20	０．０８
Ｃ５	ＥＣ：ＤＥＣ：ＤＭＥ＝40:40:20	０．０７
Ｃ６	ＥＣ：ＤＭＣ：ＤＥＣ：ＤＭＥ＝40:20:20:20	０．０６
Ｃ７	ＢＣ：ＤＭＣ：ＤＭＥ＝40:40:20	０．１０
Ｃ８	ＥＣ：ＥＰｒＣ：ＤＭＥ＝40:40:20	０．１０

この結果、非水電解液の溶媒に使用する環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの種類を変更させた実施例Ｃ１～Ｃ８の各非水電解質二次電池においても、サイクル劣化率が前記の比較例Ｑ１～Ｑ３の各非水電解質二次電池に比べて著しく低くなって、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られた。

また、上記の実施例Ｃ１～Ｃ８の各非水電解質電池を比較した場合、上記の非水電解液の溶媒中における環状炭酸エステルに、エチレンカーボネート（ＥＣ）やプロピレンカーボネート（ＰＣ）を使用すると共に、鎖状炭酸エステルに、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、メチルプロピルカーボネート（ＭＰｒＣ）、ジエチルカー

ボネート（ＤＥＣ）を使用した実施例Ｃ１～Ｃ６の各非水電解質電池は、環状炭酸エステルにブチレンカーボネート（ＢＣ）を使用した実施例Ｃ７の非水電解質二次電池や、鎖状炭酸エステルにエチルプロピルカーボネート（ＥＰｒＣ）を使用した実施例Ｃ８の非水電解質二次電池に比べて、サイクル劣化率がさらに低くなり、サイクル特性が一層向上していた。

（実施例Ｄ１～Ｄ５及び比較例Ｓ１，Ｓ２）

実施例Ｄ１～Ｄ５及び比較例Ｓ１，Ｓ２においては、前記の実施例Ａ１～Ａ４及び比較例Ｑ１～Ｑ３における正極の作製において、使用する正極材料の種類を変更し、前記の$LiNi_{1-x}Mn_yM_zO_2$（式中、Ｍは Ｃｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、ｘ＝ｙ＋ｚ、ｘ≦０．６、０．０５≦ｙ≦０．３の関係を満たす。）で表される$LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$を用いると共に、非水電解液における溶媒に、エチレンカーボネート（ＥＣ）と１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）とを下記表４に示す体積比で混合させた溶媒を用い、それ以外については、前記の実施例Ａ１～Ａ４及び比較例Ｑ１～Ｑ３の場合と同様にして各非水電解質二次電池を作製した。

そして、このように作製した実施例Ｄ１～Ｄ５及び比較例Ｓ１，Ｓ２の各非水電解質二次電池について、充電電流５００ｍＡで充電終止電圧２．７Ｖまで充電させた後、放電電流５００ｍＡで放電終止電圧１．２Ｖまで放電させ、これを１サイクルとして、１００サイクルの充放電を繰り返して行ない、１００サイクル迄における１サイクルあたりの放電容量の劣化率（サイクル劣化率）を調べ、その結果を下記の表４に合わせて示した。

（表４）

正極材料：$LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$		
	混合溶媒の体積比 ＥＣ：ＤＭＥ	１００サイクル迄のサイクル劣化率（％／サイクル）
実施例Ｄ１	１０：９０	０．０７
実施例Ｄ２	３０：７０	０．０５
実施例Ｄ３	５０：５０	０．０５
実施例Ｄ４	７０：３０	０．０５
実施例Ｄ５	１００：０	０．０８
比較例Ｓ１	０：１００	０．３４
比較例Ｓ２	７：９３	０．２９

この結果から明らかなように、正極材料に$LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$を用いると共に、非水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルであるエチレンカーボネートを１０体積％以上含有させた実施例Ｄ１～Ｄ５の各非水電解質二次電池は、環状炭酸エステルであるエチレンカーボネートの量が１０体積％未満になった比較例Ｓ１，Ｓ２の各非水電解質二次電池に比べて、サイクル劣化率が著しく低くなって、サイクル特性が著しく向上していた。

また、実施例Ｄ１～Ｄ５の各非水電解質二次電池を比較した場合、環状炭酸エステルであるエチレンカーボネートが溶媒中に３０～７０体積％の範囲で含有された実施例Ｄ２～Ｄ４の各非水電解質二次電池においては、さらにサイクル劣化率が低くなって、サイクル特性が一層向上していた。

さらに、この実施例Ｄ１～Ｄ５の各非水電解質二次電池においては、上記のように正極材料中におけるＮｉの割合を少なくしたにも拘らず、前記

の各実施例における非水電解質二次電池の場合と同様の効果が得られた。

また、上記の実施例Ｄ１～Ｄ５及び比較例Ｓ１，Ｓ２においては、正極材料にＬｉＮｉ$_{0.4}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｃｏ$_{0.3}$Ｏ$_2$を用いるようにしたが、前記のＬｉＮｉ$_{1-x}$Ｍｎ$_y$Ｍ$_z$Ｏ$_2$（式中、ＭはＣｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、ｘ＝ｙ＋ｚ、ｘ≦０．６、０．０５≦ｙ≦０．３の関係を満たす。）で表される他の正極材料、例えば、ＬｉＮｉ$_{0.8}$Ｍｎ$_{0.1}$Ｃｏ$_{0.1}$Ｏ$_2$やＬｉＮｉ$_{0.4}$Ｍｎ$_{0.1}$Ｃｏ$_{0.5}$Ｏ$_2$を用いた場合においても同様の効果が得られた。さらに、非水電解液の溶媒中における環状炭酸エステルをエチレンカーボネートに代えて、プロピレンカーボネートやブチレンカーボネートを用いた場合においても同様の効果が得られた。

（実施例Ｅ１，Ｅ２）

実施例Ｅ１，Ｅ２においては、上記の実施例Ｄ１～Ｄ５の場合と同様に、正極材料にＬｉＮｉ$_{0.4}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｃｏ$_{0.3}$Ｏ$_2$を用いる一方、非水電解液においては、その溶媒中における環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネート（ＥＣ）に代えて、下記の表５に示すように、実施例Ｅ１ではプロピレンカーボネート（ＰＣ）を、実施例Ｅ２ではブチレンカーボネート（ＢＣ）を用いようにした。そして、上記の実施例Ｄ３の場合と同様に、これらの環状炭酸エステルと１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）とをそれぞれ５０：５０の体積比で混合させ、それ以外については、上記の実施例Ｄ１～Ｄ５の場合と同様にして各非水電解質二次電池を作製した。

そして、このように作製した実施例Ｅ１，Ｅ２の各非水電解質二次電池についても、上記の実施例Ｄ１～Ｄ５の場合と同様にして、１００サイクル迄における１サイクルあたりの放電容量の劣化率（サイクル劣化率）を調べ、その結果を上記の実施例Ｄ３のものと合わせて下記の表５に示した。

（表５）

正極材料：ＬｉＮｉ$_{0.4}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｃｏ$_{0.3}$Ｏ$_2$		
実施例	混合溶媒の種類及び体積比	100サイクル迄のサイクル劣化率（％／サイクル）
Ｄ３	ＥＣ：ＤＭＥ＝５０：５０	０．０５
Ｅ１	ＰＣ：ＤＭＥ＝５０：５０	０．０５
Ｅ２	ＢＣ：ＤＭＥ＝５０：５０	０．０７

この結果から明らかなように、正極材料にＬｉＮｉ$_{0.4}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｃｏ$_{0.3}$Ｏ$_2$を用いると共に、非水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルを１０体積％以上含有させた実施例Ｅ１，Ｅ２の各非水電解質二次電池においても、サイクル劣化率が著しく低くなって、サイクル特性が著しく向上していた。

また、実施例Ｄ３，Ｅ１，Ｅ２の各非水電解質二次電池を比較した場合、非水電解液における溶媒中における環状炭酸エステルにエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートを用いた実施例Ｄ３，Ｅ１の各非水電解質二次電池は、ブチレンカーボネートを用いた実施例Ｅ２の非水電解質二次電池に比べて、さらにサイクル劣化率が低くなり、サイクル特性が一層向上していた。

また、上記の実施例Ｅ１，Ｅ２においても、正極材料にＬｉＮｉ$_{0.4}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｃｏ$_{0.3}$Ｏ$_2$を用いるようにしたが、前記の実施例Ｄ１～Ｄ５の場合と同様に、前記のＬｉＮｉ$_{1-x}$Ｍｎ$_y$Ｍ$_z$Ｏ$_2$（式中、ＭはＣｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、ｘ＝ｙ＋ｚ、ｘ≦０．６、０．０５≦ｙ≦０．３の関係を満たす。）で表される他の正極材料、例えば、ＬｉＮｉ$_{0.8}$Ｍｎ$_{0.1}$Ｃｏ$_{0.1}$Ｏ$_2$や

$LiNi_{0.4}Mn_{0.1}Co_{0.5}O_2$ を用いた場合においても同様の結果が得られた。

（実施例Ｆ１，Ｆ２及び比較例Ｔ１，Ｔ２）

実施例Ｆ１，Ｆ２及び比較例Ｔ１，Ｔ２においては、正極材料として、下記の表６に示すように、前記の実施例Ｄ１～Ｄ５において正極材料に使用した$LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$中におけるＮｉの割合を同じにする一方、Ｍｎ及びＣｏの割合を変更させたものを用い、それ以外は、前記の実施例Ｄ３の場合と同様に、非水電解液における溶媒にエチレンカーボネート（ＥＣ）と１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）とを５０：５０の体積比で混合させた溶媒を用いて各非水電解質二次電池を作製した。

そして、このように作製した実施例Ｆ１，Ｆ２及び比較例Ｔ１，Ｔ２の各非水電解質二次電池についても、上記の実施例Ｄ１～Ｄ５の場合と同様にして、１００サイクル迄における１サイクルあたりの放電容量の劣化率（サイクル劣化率）を調べ、その結果を前記の実施例Ｄ３のものと合わせて下記の表６に示した。

（表６）

混合溶媒　ＥＣ：ＤＭＥ＝５０：５０		
	正極材料	100サイクル迄のサイクル劣化率（％／サイクル）
実施例Ｄ３	$LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$	０．０５
実施例Ｆ１	$LiNi_{0.4}Mn_{0.35}Co_{0.25}O_2$	０．０６
実施例Ｆ２	$LiNi_{0.4}Mn_{0.1}Co_{0.5}O_2$	０．０５
比較例Ｔ１	$LiNi_{0.4}Mn_{0.03}Co_{0.57}O_2$	０．２４
比較例Ｔ２	$LiNi_{0.4}Mn_{0.35}Co_{0.25}O_2$	０．２２

この結果から明らかなように、前記の$LiNi_{1-x}Mn_yM_zO_2$において、Ｍｎの割合を示すｙの値が０．０５～０．３の範囲になった正極材料を使用した実施例Ｄ３，Ｆ１，Ｆ２の各非水電解質二次電池は、上記のｙの値が０．０３になった正極材料を使用した比較例Ｔ１の非水電解質二次電池や、ｙの値が０．３５になった正極材料を使用した比較例Ｔ２の非水電解質二次電池に比べて、サイクル劣化率が著しく低くなり、サイクル特性が著しく向上していた。

また、上記の実施例Ｆ１，Ｆ２及び比較例Ｔ１，Ｔ２においては、非水電解液における溶媒にエチレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとを５０：５０の体積比で混合させた溶媒を用いたが、環状炭酸エステルが１０体積％以上含まれた溶媒であれば同じような効果が得られ、例えば、プロピレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとを４０：６０の体積比で混合させた溶媒や、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとを３０：３０：４０の体積比で混合させた溶媒を用いた場合においても同様の結果が得られた。

（実施例Ｇ１，Ｇ２及び比較例Ｕ１～Ｕ４）

実施例Ｇ１，Ｇ２及び比較例Ｕ１～Ｕ４においては、正極材料として、下記の表７に示すように、前記の実施例Ｄ１～Ｄ５において正極材料に使用した$LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$中におけるＮｉ，Ｍｎ及びＣｏの割合を変更させたものを用い、それ以外は、前記の実施例Ｄ３の場合と同様に、非水電解液における溶媒にエチレンカーボネート（ＥＣ）と１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）とを５０：５０の体積比で混合させた溶媒を用いて各非水電解質二次電池を作製した。

そして、このように作製した実施例Ｇ１，Ｇ２及び比較例Ｕ１～Ｕ４の各非水電解質二次電池についても、上記の実施例Ｄ１～Ｄ５の場合と同様にして、１００サイクル迄における１サイクルあたりの放電容量の劣化率

（サイクル劣化率）を調べ、その結果を前記の実施例Ｄ３，Ｆ１，Ｆ２のものと合わせて下記の表７に示した。

（表７）

混合溶媒　ＥＣ：ＤＭＥ＝５０：５０		
	正極材料	100 サイクル迄のサイクル劣化率（％／サイクル）
実施例Ｄ３	$LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$	０．０５
実施例Ｆ１	$LiNi_{0.4}Mn_{0.05}Co_{0.55}O_2$	０．０６
実施例Ｆ２	$LiNi_{0.4}Mn_{0.1}Co_{0.5}O_2$	０．０５
実施例Ｇ１	$LiNi_{0.5}Mn_{0.05}Co_{0.45}O_2$	０．０５
実施例Ｇ２	$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$	０．０５
比較例Ｕ１	$LiNi_{0.35}Mn_{0.03}Co_{0.02}O_2$	０．２６
比較例Ｕ２	$LiNi_{0.35}Mn_{0.05}Co_{0.6}O_2$	０．２８
比較例Ｕ３	$LiNi_{0.35}Mn_{0.3}Co_{0.35}O_2$	０．３１
比較例Ｕ４	$LiNi_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$	０．３２

この結果から明らかなように、前記の$LiNi_{1-x}Mn_yM_zO_2$において、Ｎｉの割合を示す（１－ｘ）の値が０．４以上になって、ｘの値が０．６以下になった正極材料を使用した実施例Ｄ３，Ｆ１，Ｆ２，Ｇ１，Ｇ２の各非水電解質二次電池は、Ｎｉの割合を示す（１－ｘ）の値が０．３５となって、ｘの値が０．６より大きくなった正極材料を使用した比較例Ｕ１～Ｕ４の各非水電解質二次電池に比べて、サイクル劣化率が著しく低くなり、サイクル特性が著しく向上していた。

また、上記の実施例Ｇ１，Ｇ２及び比較例Ｕ１～Ｕ４においては、非水電解液における溶媒にエチレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとを５０：５０の体積比で混合させた溶媒を用いたが、環状炭酸エステルが１０体積％以上含まれた溶媒であれば同じような効果が得られ、例えば、プロピレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとを４０：６０の体積比で混合させた溶媒や、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとを３０：３０：４０の体積比で混合させた溶媒を用いた場合においても同様の結果が得られた。

産業上の利用可能性

以上詳述したように、この発明の第１の非水電解質二次電池においては、正極における正極の主成分としてリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いると共に、負極における負極材料の主成分にリチウム含有チタン酸化物を用いた場合において、その非水電解液における溶媒に、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとがそれぞれ溶媒全体に対して１０体積％以上含まれると共に、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体の６０体積％以上含まれたものを用いるようにしたため、この非水電解液におけるイオン伝導性が低下するということがなく、この非水電解液における溶媒と上記の正極材料や負極材料との間において、容量を低下させる副反応が生じるのが抑制され、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようになる。

また、この発明における第２の非水電解質二次電池においては、負極における負極材料の主成分にリチウム含有チタン酸化物を用いた場合において、正極における正極材料の主成分に、$LiNi_{1-x}Mn_yM_zO_2$（式中、Ｍは Ｃｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、$x=y+z$、$x \leq 0.6$、$0.05 \leq y \leq 0.3$の関係を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いると共に、非水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルが１０体積％以上含まれるようにしたため、上記の第１の非水電解質二次電池の場合と

同様に、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られると共に、リチウム含有ニッケル複合酸化物におけるＮｉの量を少なくして、正極材料のコストを第１の非水電解質二次電池よりも安くできるようになる。

請求の範囲

１．正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料の主成分にリチウム含有ニッケル複合酸化物が用いられる一方、上記の負極における負極材料の主成分にリチウム含有チタン酸化物が用いられ、上記の非水電解液における溶媒が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを含み、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとがそれぞれ溶媒全体の１０体積％以上含まれると共に、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体の６０体積％以上含まれることを特徴とする非水電解質二次電池。

２．請求の範囲第１項に記載した非水電解質二次電池において、上記の環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体の８０体積％以上であることを特徴とする非水電解質二次電池。

３．請求の範囲第１項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料の主成分に、$LiNi_{1-x}M_xO_2$（式中、Ｍは Ｃｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、$0 \leqq x \leqq 0.5$の関係を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

４．請求の範囲第２項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料の主成分に、$LiNi_{1-x}M_xO_2$（式中、Ｍは Ｃｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、$0 \leqq x \leqq 0.5$の関係を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

５．請求の範囲第１項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネー

トとプロピレンカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

６．請求の範囲第２項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

７．請求の範囲第３項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

８．請求の範囲第１項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

９．請求の範囲第２項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

10．請求の範囲第３項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

11．請求の範囲第４項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

12．請求の範囲第５項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

13．請求の範囲第６項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

14．請求の範囲第７項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

15．正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料の主成分に、$LiNi_{1-x}Mn_yM_zO_2$（式中、MはCo，Ti，V，Fe，Sn，B，Al，Si，Pから選択される少なくとも１種の元素であり、$x=y+z$、$x \leqq 0.6$、$0.05 \leqq y \leqq 0.3$の関係を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物が用いられる一方、上記の負極における負極材料の主成分にリチウム含有チタン酸化物が用いられ、上記の非水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルが１０体積％以上含まれることを特徴とする非水電解質二次電池。

16．請求の範囲第15項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非

水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルが３０～７０体積％の範囲で含まれることを特徴とする非水電解質二次電池。

17．請求の範囲第15項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

18．請求の範囲第16項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

補正書の請求の範囲

［１９９８年１０月２３日（２３．１０．９８）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲９－１４は取り下げられた；出願当初の請求の範囲１，５－８及び１５は補正された；他の請求の範囲は変更なし。（３頁）］

１．（補正後）正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料の主成分にリチウム含有ニッケル複合酸化物が用いられる一方、上記の負極における負極材料の主成分に$Li_4Ti_5O_{12}$が用いられ、上記の非水電解液における溶媒が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを含み、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとがそれぞれ溶媒全体の１０体積％以上含まれると共に、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体の６０体積％以上含まれ、上記の環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートの少なくとも１種が含まれ、上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

２．請求の範囲第１項に記載した非水電解質二次電池において、上記の環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとを合わせた溶媒が溶媒全体の８０体積％以上であることを特徴とする非水電解質二次電池。

３．請求の範囲第１項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料の主成分に、$LiNi_{1-x}M_xO_2$（式中、MはＣｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、$0 \leqq x \leqq 0.5$の関係を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

４．請求の範囲第２項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料の主成分に、$LiNi_{1-x}M_xO_2$（式中、MはＣｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なく

とも１種の元素であり、０≦ｘ≦０．５の関係を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

５．（補正後）請求の範囲第１項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に含まれる上記の環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートであり、上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

６．（補正後）請求の範囲第２項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に含まれる上記の環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートであり、上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

７．（補正後）請求の範囲第３項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に含まれる上記の環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートであり、上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

８．（補正後）請求の範囲第４項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に含まれる上記の環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートであり、上記の鎖状炭酸エステルとして、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

９．（削除）

10．（削除）

11．（削除）

12．（削除）

13．（削除）

14．（削除）

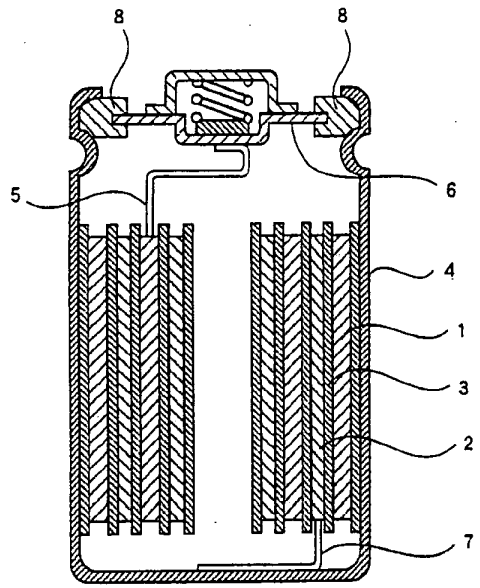
15．（補正後）正極と、負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における正極材料の主成分に、$LiNi_{1-x}Mn_xM_yO_2$（式中、MはＣｏ，Ｔｉ，Ｖ，Ｆｅ，Ｓｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐから選択される少なくとも１種の元素であり、ｘ＝ｙ＋ｚ、ｘ≦０．６、０．０５≦ｙ≦０．３の関係を満たす。）で表されるリチウム含有ニッケル複合酸化物が用いられる一方、上記の負極における負極材料の主成分に$Li_4Ti_5O_{12}$が用いられ、上記の非水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルが１０体積％以上含まれることを特徴とする非水電解質二次電池。

16．請求の範囲第15項に記載した非水電解質二次電池において、上記の非水電解液における溶媒中に環状炭酸エステルが３０～７０体積％の範囲で含まれることを特徴とする非水電解質二次電池。

17．請求の範囲第15項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

18．請求の範囲第16項に記載した非水電解質二次電池において、非水電解液の溶媒に使用する上記の環状炭酸エステルとして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの少なくとも１種が含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/02541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ H01M10/40, H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 10-27626, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27. 01. 98), Claims 1 to 3 ; column 4, lines 7 to 14 (Family: none)	1-18
X Y	JP, 7-235291, A (Hival Ltd.), 5 September, 1995 (05. 09. 95), Claims 3, 4 ; column 6, lines 12 to 16 ; column 9, line 44 to column 10, line 9 & US, 5478675, A	1-14 15-18
X	JP, 7-122298, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 May, 1995 (12. 05. 95), Claim 1 ; column 5, line 28 to column 6, line 9 ; column 7, line 41 to column 8, line 38 ; column 14, line 13 to column 15, line 17 (Family: none)	1-18

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 September, 1998 (08. 09. 98)	16 September, 1998 (16. 09. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/02541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-335261, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 December, 1995 (22. 12. 95), Claim 1 ; column 3, lines 2 to 7 ; column 4, lines 13 to 22 (Family: none)	1-18
A	JP, 8-64237, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 8 March, 1996 (08. 03. 96), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-18
A	JP, 8-171937, A (Aichi Steel Works Ltd.), 2 July, 1996 (02. 07. 96), Claims 1, 2 ; column 4, lines 15 to 18 (Family: none)	1-18
A	JP, 6-275265, A (Seiko Instruments Inc., et al.), 30 September, 1994 (30. 09. 94), Claim 1 ; column 5, lines 23 to 35 (Family: none)	1-18
A	JP, 6-275263, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 September, 1994 (30. 09. 94), Claim 1 ; column 9, line 11 to column 10, line 1 & EP, 617474, A1 & US, 5545468, A & DE, 69404517, E	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP98／02541

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁶ H01M10／40, H01M4／58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁶ H01M10／40, H01M4／58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－1998年
日本国登録実用新案公報	1994－1998年
日本国実用新案登録公報	1996－1998年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名 及び 一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
P, X	JP, 10－27626, A（松下電器産業株式会社）, 27. 1月. 1998 (27. 01. 98), 請求項1－3, 第4欄第7－14行 （ファミリーなし）	1－18
X Y	JP, 7－235291, A（有限会社ハイバル）, 5. 9月. 1995 (05. 09. 95), 請求項3－4, 第6欄第12－16行, 第9欄第44行－第10欄第9行 & US, 5478675, A	1－14 15－18
X	JP, 7－122298, A（富士写真フィルム株式会社）, 12. 5月. 1995 (12. 05. 95), 請求項1, 第5欄第28行－第6欄第9行, 第7欄第41行－第8欄第38行, 第14欄第	1－18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08. 09. 98	国際調査報告の発送日 16.09.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 天野 斉 印 4K 9151 電話番号 03－3581－1101 内線 3435

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1992年7月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	13行－第15欄第17行　（ファミリーなし）	
Y	JP，7－335261，A（松下電器産業株式会社），22．12月．1995（22．12．95），請求項1，第3欄第2－7行，第4欄第13－22行　（ファミリーなし）	1－18
A	JP，8－64237，A（三洋電機株式会社），8．3月．1996（08．03．96），請求項1－3　（ファミリーなし）	1－18
A	JP，8－171937，A（愛知製鋼株式会社），2．7月．1996（02．07．96），請求項1－2，第4欄第15－18行　（ファミリーなし）	1－18
A	JP，6－275265，A（セイコー電子工業株式会社　外1名），30．9月．1994（30．09．94），請求項1，第5欄第23－35行　（ファミリーなし）	1－18
A	JP，6－275263，A（松下電器産業株式会社），30．9月．1994（30．09．94），請求項1，第9欄第11行－第10欄第1行　＆　EP，617474，A1　＆　US，5545468，A　＆　DE，69404517，E	1－18

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☑ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.